

Applicant : Karl-Anton Starz.

Serial No. : 09/910,959

Art Unit: 1745

Filed : July 24, 2001

For : NOBLE METAL NANOPARTICLES, A PROCESS FOR PREPARING
THESE AND THEIR USE

CLAIM FOR PRIORITY

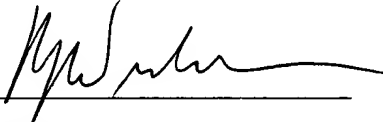
Asst. Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., applicants hereby claim the benefit of German application No. 100 37 071.3, filed in Germany on July 29, 2000 relating to the above-identified United States patent application.

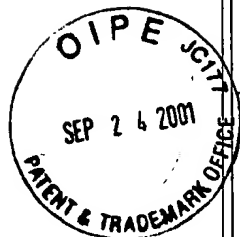
In support of applicants' claim for priority, a certified copy of said German application is attached hereto.

Respectfully submitted,
SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP

By 
Robert G. Weilacher - Reg.No. 20531

1850 M Street, N.W.
Washington, D.C. 20036
Telephone: 202/659-2811

September 24, 2001





**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 37 071.3

Anmeldetag: 29. Juli 2000

Anmelder/Inhaber: dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Edelmetall-Nanopartikel, Verfahren zu ihrer Her-
stellung und Verwendung

IPC: B 01 J, H 01 M

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 29. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Edelmetall-Nanopartikel, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft edelmetallhaltige Nanopartikel für die Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten (MEE) für Brennstoffzellen, insbesondere für Polymer-Elektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen). Es werden neuartige, kolloidale Lösungen beschrieben, die das Edelmetall allein oder im Verbund mit anderen Metallen enthalten, wobei die Metalle in Form von Nanopartikeln in einem temporären Stabilisator eingebettet sind. Die Nanopartikel finden Verwendung zur Herstellung von Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen. Mit ihnen können katalysierte, das heißt mit Katalysator beschichtete, Ionomermembranen, katalysierte Gasdiffusionselektroden (so genannte „backings“) und Membran-Elektrodeneinheiten hergestellt werden.

Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren zunehmend Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungskraftmaschinen. Die PEM-Brennstoffzelle eignet sich auf Grund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz als Energiewandler in Kraftfahrzeugen.

Die PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer stapelweisen Anordnung („Stack“) von Membran-Elektrodeneinheiten (MEE), zwischen denen bipolare Platten zur Gaszufuhr und Stromableitung angeordnet sind. Eine Membran-Elektrodeneinheit besteht aus einer festen Polymerelektrolyt-Membran, die auf beiden Seiten mit Katalysator enthaltenden Reaktionsschichten versehen ist. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Auf diese Reaktionsschichten werden so genannte Gasverteilerstrukturen oder Gasdiffusionsschichten aus Kohlefaserpapier, Kohlefasergewebe oder Kohlevlies aufgebracht, die einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Elektroden und eine gute Ableitung des Zellenstroms ermöglichen. Anode und Kathode enthalten so genannte Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von

Wasserstoff an der Anode beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff an der Kathode) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden so genannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven
5 Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden.

Die Polymerelektrolyt-Membran besteht aus Protonen leitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säurefunktionen, insbesondere
10 Sulfonsäuregruppen, verwendet. Solche Materialien werden zum Beispiel unter den Handelsnamen Nafion[®] (E.I. DuPont) oder Flemion[®] (Asahi Glass Co.) vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie sulfonierte Polyetherketone oder Arylketone oder Polybenzimidazole aber auch keramische Materialien einsetzbar.

15 Die Leistungsdaten einer Brennstoffzelle hängen entscheidend von der Qualität der auf die Polymerelektrolyt-Membran aufgetragenen Katalysatorschichten ab. Diese Schichten bestehen gewöhnlich aus einem Ionomer und einem darin dispergierten feinteiligen Elektrokatalysator. Zusammen mit der Polymerelektrolyt-Membran bilden sich in diesen Schichten so genannte Drei-Phasen-Grenzflächen aus, wobei das Ionomer in direktem
20 Kontakt mit dem Elektrokatalysator und den über das Porensystem an die Katalysatorpartikel herangeführten Gasen (Wasserstoff an der Anode, Luft an der Kathode) steht.

Zur Herstellung der Katalysatorschichten werden im allgemeinen Ionomer, Elektrokatalysator und gegebenenfalls andere Zusätze zu einer Tinte, beziehungsweise Paste, vermischt. Zur Ausbildung der Katalysatorschicht wird die Tinte durch Pinseln, Walzen, Sprühen, Rakeln oder Drucken entweder auf die Gasdiffusionsschicht (z.B. Kohlefaservlies oder Kohlefaserpapier) oder direkt auf die Polymermembran aufgetragen, getrocknet und gegebenenfalls nachbehandelt. Im Falle der Beschichtung der Ionomer-
25 membran mit Katalysatorschicht fügt man anschließend die nicht katalysierten Gasdiffusionsschichten auf Anoden- und Kathodenseite mit der Membran zusammen und erhält damit eine Membran-Elektrodeneinheit. Alternativ hierzu können die Katalysatorschichten auch auf die Gasdiffusionsschichten aufgebracht werden. Diese Gasdiffusionselektroden (Gasdiffusionsschichten plus Katalysatorschichten) werden dann auf die
30 beiden Seiten der Ionomermembran gelegt und mit dieser verpresst, wobei man eben-

falls eine Membran-Elektrodeneinheit erhält. Der Stand der Technik auf diesem Gebiet wird in den Patentschriften US 5,861,222, US 5,211,984 und US 4,876,115 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft edelmetallhaltige Nanopartikel, die als Elektrokatalysatoren für die Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten für PEM-Brennstoffzellen verwendet werden können. Gegenstand der Erfindung sind neuartige Zubereitungen, beziehungsweise kolloidale Lösungen, von edelmetallhaltigen Nanopartikeln, die in einem geeigneten, temporären Stabilisator eingebettet sind.

Kolloidal gelöste Nanopartikel sind schon seit längerer Zeit bekannt. Beispielsweise werden sie zur Fertigung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren verwendet. So wird in der US 3,992,512 ein Verfahren beschrieben, bei dem kolloidale Platinoxid-Nanopartikel durch Zersetzung von Platin-Sulfitsäure hergestellt, diese dann auf einem Trägerruß fixiert und anschließend zu Platin reduziert werden. Das Verfahren ist aufwendig und teuer und liefert aufgrund der schwefelhaltigen Vorläuferverbindungen des Platins nur Elektrokatalysatoren, die mit Schwefel verunreinigt sind. Stabilisatoren werden nicht verwendet.

In der DE 197 54 304 A1 werden platinhaltige Nanopartikel beschrieben, die in ein polymeres Betain eingebettet sind. Es werden polymere Carbobetaine, Phosphobetaine und Sulfobetaine beschrieben, die aus einer nicht verzweigten Polymethylen-Hauptkette und verschiedenartigen, Betaingruppen tragenden Seitenketten aufgebaut sind und Polymersationsgrade von 50 bis 10.000 aufweisen. Das Verfahren zur Zersetzung dieser Stabilisatoren wird nicht beschrieben. Es hat sich gezeigt, dass diese Stabilisatoren aufgrund ihrer langen Polymethylen-Hauptkette hartnäckig auf der Edelmetalloberfläche haften und somit die katalytisch aktiven Katalysatorflächen verunreinigen. Aus diesem Grund sind diese Nanopartikel als katalytisch aktive Spezies für Membran-Elektrodeneinheiten von Brennstoffzellen wenig geeignet. Über ihre weitere Verarbeitung zur Herstellung katalysierter Systeme (katalysierte Ionomermembranen, Gasdiffusionselektroden etc.) wird nichts berichtet.

Aus der DE 44 43 705 A1 sind weiterhin Edelmetall-Kolloide bekannt, die mit Tensiden (wie beispielsweise Fettalkoholpolyglykoether oder ambiphile Betaine) stabilisiert sind und für die Herstellung von geträgerten Elektrokatalysatoren verwendet werden können. Nach dem Aufziehen dieser Edelmetall-Kolloide auf das Trägermaterial ist eine Nachbehandlung erforderlich, um die zur Stabilisierung verwendeten Tenside zu entfernen. Bei dieser Nachbehandlung (im allgemeinen thermische Pyrolyse bei Temperaturen oberhalb 400 °C) versintern die Kolloidpartikel, so dass grobe Kristallite entstehen.

Weiterhin wird in der DE 197 45 904 A1 eine polymerstabilisierte Metallkolloidlösung beschrieben, die zur Stabilisierung ein Kationenaustauscherpolymer beinhaltet. Hierbei werden die Edelmetall-Nanopartikel in Gegenwart einer Ionomerlösung (z.B. Nafion[®]) gefällt und als trockenes Pulver isoliert. Eigene Arbeiten haben gezeigt, dass dieses
5 Verfahren nicht zu stabilen, flüssigen Kolloidzubereitungen führt, da das Ionomer keine tensidischen Eigenschaften aufweist und darüber hinaus selbst als Partikel im Größenbereich 5 bis 20 nm vorliegt (siehe hierzu auch X. Cheng et.al., J. Power Sources 79 (1999) 75 - 81). Darüber hinaus haben unsere Arbeiten gezeigt, dass dieses Verfahren erhebliche Nachteile besitzt, da es Nanopartikel liefert, die durch Fremdionen, wie bei-
10 spielsweise Chlorid oder Natrium, stark verunreinigt sind. Insbesondere der Chloridanteil führt zur Korrosion und reduzierter Alterungsbeständigkeit der mit dieser Metallkolloid-Zubereitung hergestellten Katalysatorkomponenten.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, edelmetallhaltige Nanopartikel bereitzustellen, die durch Verwendung eines geeigneten, temporären Stabilisators über
15 eine lange Zeit stabile Lösungen bilden und nur geringfügige, für die Verwendung in Brennstoffzellen vernachlässigbare, Mengen an Verunreinigungen (Halogen-Ionen, Alkali-Ionen, Borat etc.) aufweisen. Sie sollen direkt zur Katalysierung von Ionomermembranen und Gasdiffusionsschichten für PEM-Brennstoffzellen einsetzbar sein, was bedingt, dass der temporäre Stabilisator (bzw. das Schutzkolloid) durch schonende Pro-
20 zesse ohne Schädigung der Polymerelektrolyt-Membran vollständig entfernbar sein muss. Weiterhin sollen die Nanopartikel im wässrigen Medium ohne Zusatz organischer Lösungsmittel hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Nanopartikel gelöst, die Edelmetalle allein oder Edelmetalle in Kombination mit Unedelmetallen enthalten und dadurch gekenn-
25 zeichnet sind, dass sie in eine wässrige Lösung eines temporären Stabilisators auf der Basis eines Polysaccharids eingebettet sind.

Erfindungsgemäß werden zur Stabilisierung der Nanopartikel Polysaccharide eingesetzt. Geeignete Polysaccharide sind in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 233 ff. beschrieben. Beispiele sind Pektin, Algin, Alginate,
30 Gummi Arabicum, Xanthan-Gummi, Traganth, Stärke, Cellulose, Celluloseverbindungen oder Mischungen davon.

Die genannten Stabilisatoren sind in der Lage, die kolloidale Zubereitung der Nanopartikel auch in hohen Konzentrationen über lange Zeiten stabil zu halten. Zu diesem Zweck hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein Gewichtsverhältnis zwischen Nanoparti-

keln und Stabilisatoren auf einen Wert zwischen 10:1 und 1:10, bevorzugt zwischen 5:1 und 1:5, einzustellen.

Die verwendeten, temporären Stabilisatoren müssen gut entfernt werden können. Besonders wichtig ist dabei eine leichte Depolymerisierbarkeit (d.h. Spaltung der Hauptkette des Polymers in niedermolekulare Bruchstücke). Im Laufe der Versuche hat sich gezeigt, dass insbesondere Polysaccharide (d.h. hochpolymere Kohlenhydrate) als temporäre Stabilisatoren gut geeignet sind. Bei diesen Verbindungen lassen sich die glykosidischen Bindungen zwischen den einzelnen Zuckermonomeren durch Behandeln mit Säuren oder Laugen leicht spalten, so dass sie depolymerisiert und in niedermolekulare Bestandteile zerlegt werden. Auch bei einer Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 250 °C tritt diese Zersetzung ein. Die niedermolekularen Bruchstücke lassen sich leicht, zum Beispiel durch Auswaschen, entfernen.

Die erfindungsgemäßen Nanopartikel können ein oder mehrere Edelmetalle und gegebenenfalls zusätzlich wenigstens ein Unedelmetall enthalten. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Nanopartikel wenigsten ein Edelmetall aus der Gruppe Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold und Silber. Als Unedelmetalle sind Ruthenium, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram und Rhenium geeignet. Die Partikelgröße der Nanopartikel liegt zwischen 0,1 und 100, bevorzugt zwischen 1 und 20 und insbesondere zwischen 1 und 5 nm. Die Partikelgröße kann mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) bestimmt werden.

Die Konzentration der Edelmetall-Nanopartikel in der wässrigen Kolloidlösung liegt bei 0,01 bis 500 g/l (0,001 bis 50 Gew.-%), typischerweise bei 0,1 bis 200g/l (0,01 bis 20 Gew.-%).

Die erfindungsgemäßen Nanopartikel sind dadurch erhältlich, dass man Vorläuferverbindungen der gewünschten Edelmetalle und gegebenenfalls der Unedelmetalle mit einem Gesamtchlorgehalt von weniger als 500 ppm in einer wässrigen Lösung in Gegenwart des Stabilisators unter Verwendung eines Reduktionsmittels reduziert.

Geeignete Reduktionsmittel für die erfindungsgemäße Zubereitung sind solche, die sich beim Reduktionsprozess rückstandsfrei zersetzen oder keine störenden ionischen oder organischen Verunreinigungen hinterlassen. Beispiele hierfür sind Wasserstoff, Hydrazin, Formaldehyd, aber auch niedere aliphatische Alkohole wie Ethanol oder Isopropa-

nol. Das Reduktionsmittel wird unter Rühren direkt zur Reaktionslösung gegeben, wobei ggf. Temperaturen bis 95 °C eingestellt werden.

Als Edelmetall-Vorläuferverbindungen zur Herstellung der Nanopartikel können beispielsweise die folgenden halogenfreien, beziehungsweise halogenarmen, Verbindungen eingesetzt werden:

für Pt: Hexahydroxoplatin (IV)-säure, Ethylammonium-Hexahydroxyplatinat, Tetramminplatin (II) nitrat, Platin (IV) nitrat, Tetramminplatin (II)-hydroxid-Lösung

für Pd: Tetraamminpalladium (II) nitrat, Palladium(II) nitrat, Palladium (II) sulfat-hydrat

für Ru: Trinitratonitrosylruthenium (II), Ruthenium (III) - oxalathydrat etc.

für Rh: Rhodium (III) nitrathydrat, Rhodium (III) sulfat-Lösung etc.

Entsprechende Verbindungen können auch für die Edelmetalle Au, Ag, Ir und Os eingesetzt werden. Als Vorläuferverbindungen für die genannten Unedelmetalle setzt man die jeweiligen chlorfreien Salze der Unedelmetalle, bevorzugt die Nitratverbindungen, ein.

Generell sollte der Gesamtchlorgehalt der eingesetzten Vorläuferverbindungen weniger als 500 ppm betragen. Die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes erfasst dabei sowohl das freie als auch das gebundene Chlor und wird nach einem geeigneten Substanzauflösung in wässriger Lösung beispielsweise durch Ionenchromatographie (IC) durchgeführt.

Der Gesamtchlorgehalt der erfindungsgemäßen Edelmetall-Kolloidlösung liegt typischerweise unter 100 ppm, vorzugsweise unter 50 ppm.

Die erfindungsgemäßen Nanopartikel können für die Herstellung von geträgerten Elektrokatalysatoren eingesetzt werden. Ein besonderer Vorteil der Nanopartikel ist es jedoch, dass sie auch direkt, das heißt ohne einen Träger, zur Herstellung von Katalysatorschichten für Ionermembranen und Gasdiffusionsschichten und auch zur Tränkung der Ionermembranen selbst eingesetzt werden können.

Im folgenden werden einige dieser Verwendungsarten näher beschrieben.

Die direkte Verwendung der Nanopartikel für die Katalysierung der verschiedenen Komponenten einer Brennstoffzelle wird dadurch ermöglicht, dass das Schutzkolloid, beziehungsweise der temporäre Stabilisator, unter relativ milden Bedingungen zersetzt und ausgewaschen werden kann, so dass eine Schädigung der Komponenten der Brennstoffzelle unterbleibt. Die aufwendige Herstellung von geträgerten Edelmetallkatalysatoren ist also nicht nötig. Damit wird eine erhebliche Vereinfachung und Verbilligung des Herstellprozesses für Membran-Elektrodeneinheiten erzielt. Außerdem hat das Verfahren den Vorteil, dass die hohe Oberfläche und Dispersion der Nanopartikel erhalten bleibt und nicht durch Hochtemperatur-Temperprozesse zerstört wird. Dies führt zu einer sehr guten Leistung der damit hergestellten Membran-Elektrodeneinheiten, so dass die Platinbeladung gering gehalten werden kann.

Im Falle der Beschichtung einer Ionomermembran wird die Zubereitung mit den Nanopartikeln, gegebenenfalls gemischt mit anderen Zusätzen wie beispielsweise gelöstem Ionomer, Ruß oder weiteren Elektrokatalysatoren, im Sprühverfahren, durch Pinseln, Tauchen oder mittels Siebdruck auf die Membran aufgebracht. Nach der Beschichtung zersetzt man den temporären Stabilisator durch Behandeln mit Säure oder Lauge (je nach Typ des Stabilisators) und wäscht ihn anschließend aus. Gelöstes Ionomer ist in wässriger Lösung mit niedermolekularen, aliphatischen Alkoholen erhältlich (Firma Fluka, Buchs; Firma Aldrich, Steinheim). Hieraus können wässrige Lösungen des Ionomers in höheren Konzentrationen (10 Gew.-% und 20 Gew.-%) hergestellt werden.

Ionomermembranen und auch das in den Katalysatorschichten enthaltene Ionomer können in einer azidischen, Protonen leitenden H^+ -Form oder nach Austausch der Protonen gegen einwertige Ionen wie zum Beispiel Na^+ und K^+ in einer nichtazidischen Na^+ - oder K^+ -Form zur Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten eingesetzt werden. Die nichtazidische Form der Polymermembranen ist gewöhnlich gegenüber Temperaturbelastungen beständiger als ihre azidische Form und wird deshalb bevorzugt verwendet. Vor Gebrauch der Membran-Elektrodeneinheit muss der Polymerelektrolyt jedoch erst wieder in seine azidische, Protonen leitende Form überführt werden. Dies geschieht durch die so genannte Rück-Protonierung. Die Rück-Protonierung erfolgt durch Behandeln der Membran-Elektrodeneinheiten in Schwefelsäure.

Die Rück-Protonierung mit Schwefelsäure kann daher in einfacher Weise mit der Zersetzung des temporären Stabilisators kombiniert werden. Dadurch wird das Herstellverfahren für die Membran-Elektrodeneinheit vereinfacht. Die so katalysierte Ionomermembran wird mit 2 Gasdiffusionselektroden zu einer 5-lagigen Membran-Elektrodeneinheit verarbeitet.

Alternativ zur Beschichtung der Ionomermembran können auch die Gasdiffusions-
schichten mit den katalytisch aktiven Komponenten beschichtet werden. Zu diesem
Zweck wird die kolloidale Zubereitung der Nanopartikel, gegebenenfalls mit den oben
genannten Zusätzen, mit geeigneten Verfahren auf eine Gasdiffusionsschicht (Gasver-
teilerstruktur oder „backing“ bestehend aus Kohlefaserpapier) aufgebracht. Der Stabili-
sator wird anschließend durch einen Temperprozess bei Temperaturen unter 250 °C
entfernt und die katalysierten Elektroden als Anode und Kathode mit einer Ionomer-
membran zu einer 5-lagigen Membran-Elektrodeneinheit weiterverarbeitet.

Weiterhin können die kolloidalen Edelmetall-Nanopartikel auch zu eigenständigen Ka-
talsatortinten verarbeitet werden. Geeignete Katalysatortinten werden zum Beispiel in
der Patentschrift US 5,861,222 der Anmelderin beschrieben, wobei die dort verwendete-
ten Trägerkatalysatoren ganz oder teilweise durch die erfindungsgemäßen Edelmetall-
Nanopartikel ersetzt werden können.

Die kolloidale Lösung der Edelmetall-Nanopartikel eignet sich auch zur Vorkatalysie-
rung von Ionomermembranen durch Tränkung der Ionomermembran in der Lösung. In
weiteren Schritten wird dann auf die vorkatalysierte Ionomermembran eine Kataly-
satortinte aufgebracht, wie sie in der obigen US-Patentschrift beschrieben ist. Die vor-
katalysierte Ionomermembran kann aber auch mit katalysierten Gasdiffusionselektroden
auf Kathoden- und Anodenseite zusammengebracht werden und zu einer 5-lagigen
Membran-Elektrodeneinheit geformt werden.

In einer weiteren Verwendungsart wird auf eine katalysierte Gasdiffusionselektrode
zusätzlich eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen kolloidalen Edelmetall-Partikel
aufgebracht, beispielsweise durch Sprühen oder Pinseln. Die so mehrfach katalysierten
Gasdiffusionselektroden werden dann mit der Ionomermembran sandwichartig zusam-
mengebracht und gegebenenfalls laminiert.

Darüber hinaus sind Kombinationen der beschriebenen Verwendungsarten möglich.
Alle diese Katalysierungsverfahren führen aufgrund der Verwendung der erfindungs-
gemäßen kolloidalen Edelmetall-Partikel zu einer hohen katalytischen Aktivität und
elektrischen Leistung in der Membran-Elektrodeneinheit, beziehungsweise in der PEM-
Brennstoffzelle.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand einiger Beispiele näher erläutert. In den Bei-
spielen wurden Membran-Elektrodeneinheiten unter Verwendung der erfindungsgemä-

Ben Nanopartikel hergestellt und bezüglich ihrer elektrochemischen Leistungsdaten charakterisiert.

Hierzu wurden die Membran-Elektrodeneinheiten zu PEM-Vollzellen verarbeitet und ihre Kennlinie (Spannungs/Stromdichte-Verlauf) im Wasserstoff/Luft-Betrieb oder Reformat/Luft-Betrieb bei einem Druck von ca. 1 bar (abs.) gemessen. Das Zellformat betrug jeweils 50 cm², die Zelltemperatur 75 °C. Aus der Kennlinie wird die erreichte Zellspannung bei einer Stromdichte von 500 mA/cm² als Maßzahl für die elektrokatalytische Leistungsfähigkeit der Zelle bestimmt.

Beispiel 1:

10 a) Herstellung von Pt-Nanopartikeln

11,1 g einer Lösung von Bis(Ethanolammonium)-Hexahydroxyplatinat (Pt-Gehalt 9 Gew.-%; Gesamtchlorgehalt < 100 ppm; Firma dmc², Hanau) wurden zu 1,5 l vollentsalztem Wasser getropft, in welchem vorher 1,0 g Gummi Arabicum (Firma Merck) gelöst worden waren. Anschließend wurde unter Rühren 1 l Ethanol zugegeben und die entstandene Mischung erhitzt, wobei eine schwarze Färbung auftrat. Die Lösung wurde für eine Stunde unter Rückfluss bei 85 °C gehalten und anschließend auf ein Volumen von 100 ml eingengt. Die so hergestellte kolloidale Lösung enthielt 10 g Pt/l (1 Gew.-% Pt) und 10 g/l (1 Gew.-%) Stabilisator Gummi Arabicum. Das Verhältnis Pt-Nanopartikel/Stabilisator betrug damit 1:1. Der Gesamtchlorgehalt der Lösung lag unter 10 ppm. Die mittlere Größe der Pt-Partikel wurde mittels TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskop) bestimmt und betrug 2 nm.

b) Katalysierung von Ionomermembranen

5,6 g der kolloidalen Lösung (Pt-Gehalt 1 Gew.-%) wurden mit 0,4 g einer wässrigen Lösung von Nafion (10 Gew.-% in Wasser) und 0,1 g Ruß (Typ Vulcan XC-72, Firma Cabot) dispergiert und die resultierende Tinte im Sprühverfahren auf die Vorder- und Rückseite einer Nafion-Membran (Typ Nafion 112, Dicke 50 µm, Fa. DuPont) aufgebracht. Anschließend erfolgte eine Trocknung bei Temperaturen von 80 °C im Umluftschrank. Die Gesamt-Pt-Beladung auf Vorder- und Rückseite der Membran betrug 0,2 mg Pt/cm². Nach dem Trocknen wurde die katalysierte Membran in einem Schwefelsäurebad (0,5 normal, pH = 0,3) für 30 min behandelt und anschließend mit Wasser gewaschen. Danach wurde sie zwischen zwei nicht katalysierte Gasdiffusionsschichten gelegt und in eine PEM-Einzelzelle eingebaut.

Im Wasserstoff/Luft-Betrieb (Druckloser Betrieb, ca.1 bar) ergab sich eine Zellspannung von 600 mV bei einer Stromdichte von 500 mA/cm².

c) Katalysierung von Gasdiffusionselektroden

5,6 g der kolloidalen Lösung (Gehalt 1 Gew.-% Pt) wurden mit 0,4 g einer wäßrigen Lösung von Nafion (10% in Wasser) versetzt und im Sprühverfahren auf zwei in bekannter Weise mit einer Ruß-Ausgleichsschicht versehenen Gasdiffusionsschichten (Typ Standard ELAT, Firma ETEK, Natick, USA) aufgebracht. Die Pt-Beladung der Anoden-Elektrode betrug 0,1 mg/cm², die der Kathoden-Elektrode 0,15 mg/cm². Anschließend erfolgte eine Trocknung bei Temperaturen von 80 °C im Umluftschrank und ein Temperprozess unter Stickstoff bei 250 °C. Die so hergestellten Elektroden wurden zu einer 5-lagigen Membran-Elektrodeneinheit vereinigt, die eine Gesamt-Platinbeladung von 0,25 mg Pt/cm² aufwies. In einer PEM-Einzelzelle wurden sehr gute Leistungswerte im Wasserstoff/Luft-Betrieb erhalten (Druckloser Betrieb bei ca. 1 bar; Zellspannung: 600 mV bei einer Stromdichte von 500 mA/cm²).

15 **Beispiel 2:**

a) Herstellung von Pt/Ru-Nanopartikeln

7,28 g einer Lösung von Bis(Ethanolammonium)-Hexahydroxyplatinat (Pt-Gehalt 9 Gew.-%; Gesamtchlorgehalt < 100 ppm; Firma dmc², Hanau) und 2,265 g einer Lösung von Ruthenium-Nitrosylnitrat (Ru-Gehalt 15 Gew.-%, Gesamtchlorgehalt < 200 ppm; Firma dmc², Hanau) wurden zu 1,5 l vollentsalztem Wasser getropft, in welchem vorher 1,0 g Gummi Arabicum (Firma Merck) gelöst worden waren. Anschließend wurde unter Rühren 1 l Ethanol zugegeben und die entstandene Mischung erhitzt, wobei eine schwarze Färbung auftrat. Die Lösung wurde für eine Stunde unter Rückfluss bei 85 °C gehalten und anschließend auf ein Volumen von 100 ml eingengt. Die so hergestellte kolloidale Lösung enthielt 10 g PtRu/l (1 Gew.-% PtRu, Atomverhältnis 1:1) und 10 g/l (1 Gew.-%) Stabilisator Gummi Arabicum. Das Verhältnis PtRu-Nanopartikel zu Stabilisator betrug damit 1:1. Der Gesamtchlorgehalt der Lösung lag unter 50 ppm. Die mittlere Größe der PtRu-Partikel wurde mittels TEM bestimmt und betrug 2,5 nm.

b) Katalysierung einer Ionormembran

5,6 g der kolloidalen Lösung (Gehalt 1 Gew.-% PtRu) wurden mit 0,4 g einer wässrigen Lösung von Nafion (10% in Wasser) und 0,1 g Ruß (Typ Vulcan XC-72, Firma Cabot) dispergiert und die resultierende Tinte im Sprühverfahren auf die Anodenseite einer

Nafion-Membran (Typ Nafion 112, Dicke 50 μm , Fa. DuPont) aufgebracht. Anschließend erfolgte eine Trocknung bei Temperaturen von 80 °C im Umluftschrank. Die Pt-Beladung der Membran auf der Anodenseite betrug 0,1 mg Pt/cm², die Ru-Beladung ca. 0,05 mg/cm². Anschließend wurde die Kathodenseite der Ionomermembran wie in Beispiel 1 beschrieben katalysiert (Pt-Beladung 0,1 mg/cm²). Nach dem Trocknen wurde die komplette Membran in einem Schwefelsäurebad (0,5 normal, pH = 0,3) für 30 min behandelt und anschließend mit Wasser gewaschen. Danach wurde die mit Katalysator beschichtete Membran zwischen 2 nicht katalysierte Gasdiffusionsschichten gelegt und in eine PEM-Einzelzelle eingebaut. Die Gesamt-Edelmetallbeladung betrug 0,2 mg Pt/cm² und 0,05 mg Ru/cm². Der Vollzellentest ergab sehr gute Leistungswerte im Reformat/Luft-Betrieb (Reformatzusammensetzung: 60 Vol.-% Wasserstoff, 25 Vol.-% Kohlendioxid, 15 Vol.-% Stickstoff, 40 ppm CO, 2 % air bleed, druckloser Betrieb; Zellspannung: 550 mV bei einer Stromdichte von 500 mA/cm²).

Beispiel 3:

2,22 g einer Lösung von Bis(Ethanolammonium)-Hexahydroxyplatinat (Pt-Gehalt 9 Gew.-%; Gesamtchlorgehalt < 100 ppm; Firma dmc², Hanau) wurden zu 1,5 l vollentsalztem Wasser getropft, in welchem vorher 0,2 g Kelzan (Xanthan-Gummi, Fa. Lubrizol-Langer, Bremen) gelöst worden waren. Anschließend wurde unter Rühren 1 l Isopropanol zugegeben und die entstandene Mischung erhitzt, wobei eine schwarze Färbung auftrat. Die Lösung wurde für eine Stunde unter Rückfluss bei 85 °C gehalten und anschließend auf ein Volumen von 100 ml eingeeengt. Die so hergestellte kolloidale Lösung enthielt 2 g Pt/l (0,2 Gew.-% Pt) und 2 g/l (0,2 Gew.-%) Stabilisator Kelzan. Das Verhältnis Pt-Nanopartikel zu Stabilisator betrug damit 1:1. Der Gesamtchlorgehalt der Lösung lag unter 30 ppm. Die mittlere Größe der Pt-Partikel wurde mittels TEM bestimmt und betrug 2,5 nm.

Die Katalysierung einer Ionomermembran erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben und lieferte eine Membran mit einer Gesamt-Platinbeladung von 0,2 mg Pt/cm². In einer PEM-Einzelzelle wurden sehr gute Leistungswerte im Wasserstoff/Luft-Betrieb erhalten (Druckloser Betrieb; Zellspannung: 630 mV bei einer Stromdichte von 500 mA/cm²).

Beispiel 4:

2,2 g einer Lösung von Bis(Ethanolammonium)-Hexahydroxyplatinat (Pt-Gehalt 9 Gew.-%; Gesamtchlorgehalt < 100 ppm; Firma dmc², Hanau) wurden zu 1,5 l vollentsalztem Wasser getropft, in welchem vorher 0,436 g Gummi Arabicum (Firma Merck,

Darmstadt) und 0,137g Chrom(III)nitrat-Nonahydrat (Gesamtchlorgehalt < 20 ppm, Firma Merck) gelöst worden waren. Die Lösung enthielt damit 0,2 g Pt (ca. 1 mMol) und 0,018 g Cr (ca. 0,3 mMol) zur Herstellung von PtCr-Nanopartikel mit einem Pt:Cr-Atomverhältnis von 3:1. Anschließend wurde unter Rühren 1g Hydrazinhydrat (24%ige Lösung, Firma Merck) zugetropft und die entstandene Mischung erhitzt, wobei eine schwarze Färbung auftrat. Die Lösung wurde für eine Stunde am Kochen gehalten und anschließend auf ein Volumen von 100 ml eingengt. Die so hergestellte kolloidale Lösung enthielt 2,18 g PtCr(3:1)/l und 4,36 g/l Stabilisator Gummi Arabicum. Das Verhältnis der PtCr-Nanopartikel zu Stabilisator betrug damit 1:2. Der Gesamtchlorgehalt der Lösung lag unter 30 ppm. Die mittlere Größe der Pt-Partikel wurde mittels TEM bestimmt und betrug ca. 3 nm.

Die Katalysierung einer Ionormembran erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Kathodenseite der Membran wurde jedoch mit PtCr(3:1)-Nanopartikel, die Anodenseite mit reinen Pt-Nanopartikel beschichtet. Die so beschichtete Membran wies eine Gesamt-Platinbeladung von 0,2 mg Pt/cm² auf. Die Messung in einer PEM-Einzelle im Wasserstoff/Luft-Betrieb (druckloser Betrieb, ca. 1 bar) lieferte sehr gute Ergebnisse. Die Zellspannung betrug 720 mV bei einer Stromdichte von 500 mA/cm².

Beispiel 5:

Die Herstellung der Pt-Nanopartikel erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Katalysierung einer Ionormembran wurden die Pt-Nanopartikel in eine Katalysatortinte der folgenden Zusammensetzung eingearbeitet:

15,0 g	Pt-Trägerkatalysator (40 Gew.-% Pt auf Ruß)
50,0 g	Nafion-Lösung (10 % in Wasser)
30,0 g	Pt-Nanopartikel (Pt-Gehalt 1 Gew.-%)
5,0 g	Dipropylenglykol
100,0 g	

Die Tinte wurde im Siebdruckverfahren auf die Anoden- und Kathodenseite einer Ionormembran Nafion 112 aufgebracht. Die gesamte Pt-Beladung betrug 0,5 mg/cm². Die Messung in einer PEM-Einzelle im Wasserstoff/Luft-Betrieb (druckloser Betrieb, ca. 1 bar) lieferte sehr gute Ergebnisse. Die Zellspannung betrug 710 mV bei einer Stromdichte von 500 mA/cm².

Patentansprüche

1. Nanopartikel, die Edelmetalle allein oder Edelmetalle in Kombination mit Un-
edelmetallen enthalten,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass sie in einer wässrigen Lösung eines temporären Stabilisators auf der Basis
eines Polysaccharids eingebettet sind.
2. Nanopartikel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass der temporäre Stabilisator durch Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 250 °C
entfernt werden kann.
3. Nanopartikel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass der temporäre Stabilisator durch Spaltung der glykosidischen Bindungen in
Gegenwart von Säuren oder Laugen entfernt werden kann.
4. Nanopartikel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die wässrige Lösung einen Gesamtchlorgehalt von weniger als 100 ppm auf-
weist.
5. Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass sie wenigstens ein Edelmetall aus der Gruppe Platin, Palladium, Rhodium,
Iridium, Osmium, Gold und Silber und gegebenenfalls wenigstens ein Unedel-
metall aus der Gruppe Ruthenium, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Titan, Vanadi-
um, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram und Rhenium enthalten.
6. Nanopartikel nach einem der Ansprüche 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Partikelgröße zwischen 0,1 nm und 100 nm liegt.
7. Nanopartikel nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polysaccharid aus Pektin, Algin, Alginate, Gummi Arabicum, Xanthan-
Gummi, Traganth, Stärke, Cellulose, Celluloseverbindungen oder Mischungen
davon besteht.

8. Nanopartikel nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Konzentration der Partikel in der wässrigen Lösung zwischen 0,01 und 500 Gramm pro Liter liegt.
- 5 9. Nanopartikel nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Gewichtsverhältnis zwischen Nanopartikel und Stabilisator zwischen 10:1 und 1:10 liegt.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass Vorläuferverbindungen der gewünschten Edelmetalle und gegebenenfalls der Unedelmetalle mit einem Gesamtchlorgehalt von weniger als 500 ppm in einer wässrigen Lösung in Gegenwart des Polysaccharids unter Verwendung eines Reduktionsmittels reduziert werden.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Reduktionsmittel Wasserstoff, Hydrazin, Ameisensäure, Formaldehyd, niedere, aliphatische Alkohole oder vergleichbare, nach der Reduktion in gasförmige Bestandteile zerfallende, Verbindungen verwendet werden.
- 20 12. Verwendung der Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von katalysierten Ionomermembranen, Gasdiffusionselektroden und Membran-Elektrodeneinheiten für PEM-Brennstoffzellen.
- 25 13. Katalysierte Ionomermembranen, Gasverteilerstrukturen und Membran-Elektrodeneinheiten für PEM-Brennstoffzellen,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Katalysierung Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 eingesetzt werden.
- 30 14. Verfahren zur katalytischen Beschichtung von Ionomermembranen unter Verwendung der Edelmetall-Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach dem Auftrag der Edelmetall-Nanopartikel das Polysaccharid durch Spaltung der glykosidischen Bindungen in Gegenwart von Säuren oder Laugen entfernt wird.

15. Verfahren zur katalytischen Beschichtung von Gasdiffusionselektroden unter Verwendung der Edelmetall-Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
5 dass nach dem Auftrag der Edelmetall-Nanopartikel das Polysaccharid durch Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 250 °C entfernt wird.
16. Membran-Elektrodeneinheiten für PEM-Brennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet,
10 dass sie unter Verwendung der Nanopartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt sind und eine Gesamt-Platinbeladung von weniger als 0,5 mg Pt/cm² besitzen.
17. PEM-Brennstoffzellen-Stapel, dadurch gekennzeichnet,
dass er Membran-Elektrodeneinheiten nach Anspruch 16 enthält.

**Edelmetall-Nanopartikel,
Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Nanopartikel, die Edelmetalle allein oder Edelmetalle in Kombination mit Unedelmetallen enthalten. Die Nano-Partikel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer wässrigen Lösung eines temporären Stabilisators auf der Basis eines Polysaccharids eingebettet sind.